

Q78176



(CLAIM), (CLAIM 2), (CLAIM 8), and (CLAIM 9)

- Reason 1
- Earlier application 1
- Remarks

Unexamined Publication of Earlier Application 1: see the language of (0044) through (0092).

List of Cited Literature

1. Japanese Patent Application 2000-143620 (Japanese Unexamined Patent Application Publication 2001-323381)

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323381

(P2001-323381A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)		
C 2 3 C	18/16	C 2 3 C	18/16	B	4 K 0 2 2
	18/18		18/18		4 M 1 0 4
H 0 1 L	21/288	H 0 1 L	21/288	M	5 F 0 3 3
	21/3205		21/88	B	

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-143620 (P2000-143620)

(22) 出願日 平成12年5月16日 (2000. 5. 16)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 瀬川 雄司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 由尾 啓

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

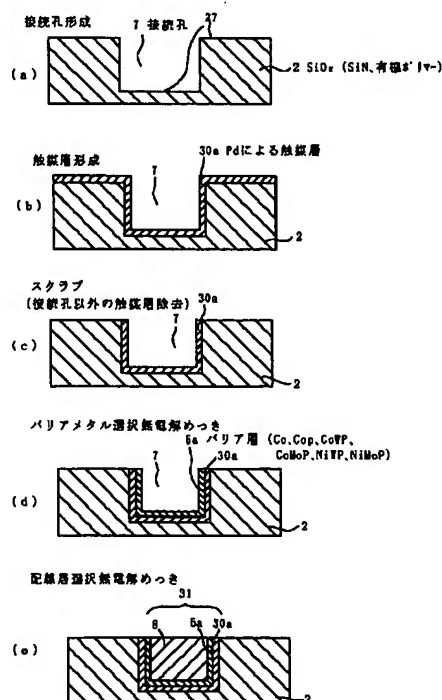
最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 めっき方法及びめっき構造

#### (57) 【要約】

【課題】 半導体装置における接続孔や配線溝等の被めっき部を被着性良く、良好に埋め込むことのできる優れためっき方法及びめっき構造を提供すること。

【解決手段】 ウェーハ41上の絶縁層2に設けた接続孔7を含む表面27に接触して触媒層30aを形成し、この触媒層30aをスクラビングによって除去し、接続孔7の触媒層30aを選択的に残した後に、無電解めっきにより、コバルト又はコバルト化合物からなるバリア層5aを形成し、この上に無電解めっきにより銅8を埋め込み配線層31を形成する。これにより絶縁層2上にはバリア層5a及び銅配線8は形成されないため、めっき部のCMP工程を省くことができると共に、被着強度の高い配線層31を形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁層の凹部にめっきを施すに際し、前記凹部を含む面上に触媒層を形成する工程と、前記触媒層のうち前記凹部以外の触媒層部分を除去し、前記凹部に前記触媒層を選択的に残す工程と、この残された触媒層上において無電解めっきによりバリア層を形成する工程とを有するめっき方法。

【請求項2】 前記絶縁層を有機材料又は無機材料で構成し、この絶縁層上にカップリング剤を用いて前記触媒層を形成する、請求項1に記載しためっき方法。

【請求項3】 カップリング剤としてシランカップリング剤又はチタンカップリング剤を用いる、請求項2に記載しためっき方法。

【請求項4】 前記バリア層として、コバルト又はコバルト化合物、或いはニッケル化合物を用いる、請求項1に記載しためっき方法。

【請求項5】 前記バリア層上に配線層を連続的かつ選択的に形成する、請求項1に記載しためっき方法。

【請求項6】 前記配線層の一部として、前記触媒層上に前記バリア層を選択的に形成する、請求項5に記載しためっき方法。

【請求項7】 前記バリア層をCo、CoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPで形成する、請求項6に記載しためっき方法。

【請求項8】 前記配線層上に第2のバリア層を連続的かつ選択的に形成する、請求項5に記載しためっき方法。

【請求項9】 前記配線層を形成後に、この配線層上に触媒めっき、更にこのめっき面上に第2のバリア層を連続的かつ選択的に形成する、請求項5に記載しためっき方法。

【請求項10】 前記第2のバリア層をCo、CoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPで形成する、請求項8又は9に記載しためっき方法。

【請求項11】 前記配線層を銅で形成する、請求項5に記載しためっき方法。

【請求項12】 前記絶縁層をSiO<sub>2</sub>又はSiNからなる無機材料で構成し、この絶縁層上に親水化処理を施した後、前記カップリング剤を用いて前記触媒層を形成する、請求項2に記載しためっき方法。

【請求項13】 前記絶縁層をポリイミド系、ポリアリーレンエーテル又はパーフロロ炭化水素系の有機材料で構成し、この絶縁層上に前記カップリング剤を用いて前記触媒層を形成する、請求項2に記載しためっき方法。

【請求項14】 前記凹部以外の前記触媒層部分を機械的スクラビングによって除去する、請求項1に記載しためっき方法。

【請求項15】 前記スクラビング時に、硫酸又はほうふっ化水素酸等を含む活性化液を供給する、請求項14に記載しためっき方法。

【請求項16】 前記スクラビングを被めっき物の被めっき面と共に他の面に対しても行う、請求項14に記載しためっき方法。

【請求項17】 前記スクラビングに用いるスクラバーを刷子、純水及び塩酸等を用いて洗浄する、請求項14に記載しためっき方法。

【請求項18】 前記配線層を半導体装置の配線又はその下地として形成する、請求項1に記載しためっき方法。

10 【請求項19】 絶縁層の凹部にめっきが施されているめっき構造であって、前記凹部に触媒層が選択的に形成され、この触媒層上に無電解めっきによりバリア層が形成されているめっき構造。

【請求項20】 前記絶縁層が有機材料又は無機材料で構成され、この絶縁層上にカップリング剤を用いて前記触媒層が形成されている、請求項19に記載しためっき構造。

20 【請求項21】 カップリング剤としてシランカップリング剤又はチタンカップリング剤が用いられている、請求項20に記載しためっき構造。

【請求項22】 前記バリア層として、コバルト又はコバルト化合物、或いはニッケル化合物が用いられている、請求項19に記載しためっき構造。

【請求項23】 前記バリア層上に配線層が連続的かつ選択的に形成されている、請求項19に記載しためっき構造。

【請求項24】 前記配線層の一部として、前記触媒層上に前記バリア層が選択的に形成されている、請求項23に記載しためっき構造。

30 【請求項25】 前記バリア層がCo、CoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPで形成されている、請求項24に記載しためっき構造。

【請求項26】 前記配線層上に第2のバリア層が連続的かつ選択的に形成されている、請求項23に記載しためっき構造。

【請求項27】 前記配線層上に触媒めっき、更にこのめっき面上に第2のバリア層が連続的かつ選択的に形成されている、請求項23に記載しためっき構造。

40 【請求項28】 前記第2のバリア層がCo、CoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPで形成されている、請求項26又は27に記載しためっき構造。

【請求項29】 前記配線層が銅で形成されている、請求項23に記載しためっき構造。

【請求項30】 前記絶縁層がSiO<sub>2</sub>又はSiNからなる無機材料で構成され、この絶縁層上に前記カップリング剤を用いて前記触媒層が形成されている、請求項20に記載しためっき構造。

50 【請求項31】 前記絶縁層がポリイミド系、ポリアリーレンエーテル又はパーフロロ炭化水素系の有機材料で

構成され、この絶縁層上に前記カップリング剤を用いて前記触媒層が形成されている、請求項20に記載しためっき構造。

【請求項32】 前記配線層が半導体装置の配線又はその下地として形成されている、請求項19に記載しためっき構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、めっき方法及びめっき構造に関し、例えば半導体集積回路装置において、接続孔又は配線溝への銅めっきによる銅配線を行うのに好適なめっき方法及びめっき構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体ウエーハ上に形成する高密度集積回路（以下、半導体装置と称する。）の微細な配線の材料として、アルミニウム系合金が用いられている。しかし、半導体装置の高速化をさらに高めるためには、配線用材料として、より比抵抗の低い銅や銀等を用いる必要がある。

【0003】特に、銅は、比抵抗が $1.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と低く、半導体装置の高速化に有利な上に、エレクトロマイグレーション耐性がアルミニウム系合金に比べて一桁高いため、次世代の材料として期待されている。

【0004】ところで、半導体装置には、素子間を接続するトレンチや多層配線間を電気的に接続するコンタクトホール或いはビアホール（以下、トレンチ、コンタクトホール或いはビアホールを接続孔と記す。）が多数形成されている。通常、接続孔は、層間絶縁層に開口部を形成し、そこに導電材料を埋め込むことにより形成される。

【0005】近年、その層間絶縁層に溝部を形成し、銅で溝部を埋め込むことで溝配線を形成するシングルダマシン法、或いは、銅で溝部及び溝部の底部に設けられた開口部を埋め込むことで、トレンチとビアホールを一体に形成するデュアルダマシン法が実用化されつつある。

【0006】図9～図12にデュアルダマシン法による銅配線プロセスの一例の概略を示す。

【0007】まず、図9に示すように、ウエーハ1上に積層したSiN3a及びSiO22aからなる絶縁層にエッチング法等によって銅配線4a、4b（その壁面にはバリア層5aが設けられている。）を形成し、この上にSiN3b、3c、SiO22b、2cなどの絶縁層を順次に積層後、更にエッチング等により接続孔7a及び配線溝7bが形成される。

【0008】次いで、図10に示すように、接続孔7a及び配線溝7bを含む表面にバリア層5bが形成され、この上に、めっきの核となるシード層6を形成後に、図11に示すように銅の電気めっき層8を形成し、これを研磨することにより、接続孔7a及び配線溝7b以外のシード層6及びバリア層5bが選択的に研磨され、図1

2に示すように、接続孔に銅配線8a、配線溝に銅配線8bが同時に形成され、更にこの上にSiN3dが被覆される。

【0009】接続孔に銅を精度良く埋め込む方法としては、電気めっき法が近年注目されている。電気めっき法によって形成した銅膜は、膜中の不純物濃度が低く、電気抵抗も低いため、半導体集積回路の高速化に有利である。しかし、銅の接続孔への埋め込み性は、電気めっき法によって銅層を形成する際に、必要とされる下地層（シード層）のステップカバレッジ（段差被覆性）に大きく依存する。即ち、電気めっき法によって接続孔を埋め込む際には、シード層のステップカバレッジが十分に良好であることが要求される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】シード層としては、PVD（物理蒸着法）或いはCVD（化学蒸着法）により形成された厚さ100nm程度の銅層が用いられているが、配線ルール0.13 $\mu\text{m}$ 以下で1:5以上の高アスペクト比の接続孔になるとPVD法では、カバレッジが悪くなり、接続孔の側壁まで均一に成膜することが非常に難しいという問題がある。

【0011】また、CVD法では、原材料費が大変高価で、未だ実用向きではない。そこで、銅の無電気めっき（化学還元めっき）によりシード層を形成し、ステップカバレッジを改善する試みもなされているが、無電気めっきによって形成された銅の膜は、次工程でCMP（ケミカルメカニカルポリッシュ）が行われ、接続孔部以外にめっきされている余分な銅が除去されるが、その際、次の～に示すような問題が発生し易い。

30 【0012】 ディッシング、つまり、広い部分のメタルの中央部が取れ過ぎて凹んでしまい、配線メタルの断面積が不足する現象が発生することがある。

【0013】即ち、図13に示すように、ウエーハ1上に形成された銅配線4とSiO2層2の表面に形成された配線溝37とを、接続孔38を介して接続するように配線溝37にめっきにより埋め込まれた銅配線8Aの表面が凹み、ディッシング部9が発生する。その領域Aは100 $\mu\text{m}$ の広さに凹みの深さBは800Åに達することがある。

40 【0014】 エロージョン（シンニング）、つまり、パターン密度の高い部分が取れ過ぎて凹んでしまい、配線メタルの断面積が不足する現象が発生することがある。

【0015】即ち、図14に示すように、ウエーハ1上に形成された銅配線4とSiO2層2の表面に形成された配線溝39とを、接続孔40を介して接続するように配線溝39にめっきにより埋め込まれた銅配線8B群の領域Cが、全体的に凹んでエロージョン部10が発生し、例えば最も厳しい配線密度として、領域Cの3000 $\mu\text{m}$ 内に約89%（例えばCu8 $\mu\text{m}$ 、SiO2等1

## 5

$\mu\text{m}$ の繰返しパターンのときのCuが占める割合)以上、Cuが占める場合で深さDは800Åに達することがある。

【0016】リセス、つまり、絶縁膜とメタルの境界でメタル側が低くなる段差ができてしまう現象が発生することがある。

【0017】即ち、図15に示すように、上記したにおける銅配線8B群の領域が全体的に凹むのとは異なり、配線溝39にめっきにより埋め込まれた銅配線8Bの表面が周囲のSiO<sub>2</sub>層2の表面より凹み11で形成されることがある。

【0018】スクラッチ、ケミカルダメージ、つまり、オープン、ショートや配線の抵抗値不良などを引き起こすような現象が発生することがある。

【0019】即ち、図16に示すように、上記したやの如き凹みも発生せず平坦に仕上げられても、CMPによる研磨の際に生じる銅くず等によるショート部12の発生や腐蝕部等29が発生することがある。

【0020】また、バリアメタルも同様に、CMPにより除去される場合があるが、この場合も上記のスクラッチ、ケミカルダメージなどの問題点が発生するという問題がある。

【0021】また、バリアメタルは通常、銅配線とその下地との間に、不所望な原子の拡散を防ぐために設けるものであるが、従来はこのバリアメタルを所望のパターンに選択的に形成する方法が存在しない。

【0022】そこで本発明の目的は、孔及び溝状の被めっき部に主としてバリアメタルを被着性良く、良好に形成することのできる、優れためっき方法及びめっき構造を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、絶縁層の凹部にめっきを施すに際し、前記凹部を含む面上に触媒層を形成する工程と、前記触媒層のうち前記凹部以外の触媒層部分を除去し、前記凹部に前記触媒層を選択的に残す工程と、この残された触媒層上において無電解めっきによりバリア層を形成する工程とを有するめっき方法（以下、本発明のめっき方法と称する。）に係るものである。

【0024】本発明のめっき方法によれば、凹部に残された触媒層上に無電解めっきによりバリア層を選択的に形成するので、触媒層が除去された凹部以外の部分にはバリア層は形成されず、触媒層が残された凹部のみにバリア層を選択的に形成することができる。従って、このバリア層によって不所望な原子の拡散が確実に防止され、かつ、このバリア層上に形成される配線層の被着強度が高められ、微細加工プロセスに有利な配線層を形成できると共に、不要なめっきを除去するためのCMP工程を省くことができるめっき方法を提供することができる。

## 6

【0025】また、本発明は絶縁層の凹部にめっきが施されているめっき構造であって、前記凹部に触媒層が選択的に形成され、この触媒層上に無電解めっきによりバリア層が形成されているめっき構造（以下、本発明のめっき構造と称する。）に係るものである。

【0026】本発明のめっき構造によれば、上記した本発明のめっき方法に基づくめっきであるので、本発明のめっき方法と同様な効果が奏せられるめっき構造を提供することができる。

10 【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を図面参照下に説明する。

【0028】上記した本発明のめっき方法及びめっき構造においては、例えば図1(b)に示すように、前記絶縁層を有機材料又は無機材料で構成し、この絶縁層上にカップリング剤を用いて前記触媒層を形成することが望ましい。

20 【0029】そしてこの場合、カップリング剤としてシランカップリング剤又はチタンカップリング剤を用いる方がよい。

【0030】また、前記バリア層として、コバルト又はコバルト化合物、或いはニッケル化合物からなるバリア層を形成することが望ましい。

【0031】更に、前記バリア層上に配線層を連続的かつ選択的に形成し、前記配線層の一部として、前記触媒層上に前記バリア層を選択的に形成することが望ましい。

30 【0032】この場合、前記バリア層をCo、CoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPで形成することが望ましい。

【0033】また、前記配線層上に第2のバリア層を連続的かつ選択的に形成してもよい。

【0034】この場合、前記配線層を形成後に、この配線層上に触媒めっき、更にこのめっき面上に第2のバリア層を連続的かつ選択的に形成することが望ましい。この第2のバリア層も前記バリア層と同様に、コバルト又はコバルト化合物、或いはニッケル化合物、例えばCo、CoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPで形成することが望ましい。

40 【0035】そして、前記配線層を銅で形成することが望ましい。

【0036】そして、前記触媒層をSiO<sub>2</sub>又はSiNからなる無機材料で構成し、この絶縁層上に親水化処理を施した後、前記カップリング剤を用いて前記触媒層を形成することが望ましい。

【0037】また、前記絶縁層をポリイミド系、ポリアリーレンエーテル又はパーフロロ炭化水素系の有機材料で構成し、この絶縁層上に前記カップリング剤を用いて前記触媒層を形成することが望ましい。

50 【0038】また、例えば図5に示すように、前記凹部

## 7

以外の前記触媒層部分を機械的スクラビングによって除去することが望ましい。

【0039】この場合、図5に示すように前記スクラビング時に、硫酸又はほうふっ化水素酸等を含む活性化液を供給することが望ましい。

【0040】更に、図5に示すように、前記スクラビングを被めつき物の被めつき面と共に他の面に対しても行うことが望ましい。

【0041】また、スクラビング時以外の待機時等には、前記スクラビングに用いるスクラパーを刷子、純水及び塩酸等を用いて洗浄することが望ましい。

【0042】上記の如く構成することにより、前記配線層を半導体装置の配線又はその下地として形成することができる。

【0043】以下、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。

【0044】半導体ウエーハの絶縁膜上に無電解めっき法によりバリアメタルを形成するためには、被めつき表面上に触媒性の高い金属、例えばパラジウム（以下、Pdと称することがある。）等を用いて触媒化処理を施さなければならない。絶縁膜には、従来使用されているSiO<sub>2</sub>、SiNのような無機膜と、低誘電率絶縁膜材料として期待されている有機膜がある。

【0045】有機材料による絶縁膜は、微細化するデバイスの配線遅延を小さくし高速化するために、配線抵抗の小さいCu（銅）を使用すると同時に、配線容量を小さくする目的で実用化されつつあるものである。本実施の形態では、それぞれの絶縁膜上への触媒化処理例について説明する。

【0046】まず、無機材料による絶縁膜面への触媒化処理としては、以下のような処理を行うことができる。

【0047】＜触媒化処理＞

（親水化処理）

まず、図1（a）に示すように、ウエーハ上のSiO<sub>2</sub>又はSiNからなる絶縁層2の表面に接続孔又は配線溝（ここでは接続孔7）をフォトリソグラフィ技術により形成し、この無機物の表面27を水中で酸化することにより親水化し、表面に-OH基を形成する。処理方法としては、オゾン水処理、硫酸過水処理、次亜塩素酸処理、アンモニア過水処理、過マンガン酸アンモニウム処理等、親水化処理ができる方法であればよい。

【0048】（純水リンス）

親水化処理後は純水で洗浄する。

【0049】（カップリング処理）

前記水酸化処理によって形成された-OH基とカップリング剤を反応させて化学結合させる処理は、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤等を用いてよいが、これは、炭化水素の分子鎖中又は／及びそのSi又はTi原子と反対側の末端にアミノ基やチオール基など、次プロセス中で使用されるパラジウムコロイド触媒

## 8

を保護しているスズと配位結合する能力を持つために最も望ましい。

【0050】また、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤処理された表面は同分子の大きさの分だけ凹凸ができ、粗面化される。従って、この処理をされた表面に次プロセスの触媒金属のコロイドが吸着される程度の親水性を保つことができれば十分である。このようなシランカップリング剤又はチタンカップリング剤は、分子鎖中又は末端に-OH基、-COOR基、-OR基等（Rはアルキル基）を含むものに代表される。

【0051】塩化第一スズで保護した触媒金属、例えばパラジウムのコロイド溶液での処理によって、前記シランカップリング剤又は前記チタンカップリング剤中のアミノ基又はチオール基に前記パラジウムコロイドの保護剤である塩化第一スズのスズ原子を配位結合させ、前記パラジウムコロイドを結合させることができる。

【0052】即ち、塩化第一スズで保護したPdコロイド溶液を上記したカップリング処理後のウエーハに作用させ、ウエーハ上のシランカップリング剤又はチタンカップリング剤のアミノ基又はチオール基にPdコロイドのスズ原子を配位結合させることによって、Pdコロイドを強固に結合させることができる。

【0053】（純水リンス）

カップリング処理後は純水でリンスする。

【0054】（触媒処理）

シブレー社製のCatalyst9F、Enthone OMI社製のEnplate Activator444等を用い、被めつき表面にPd等の触媒作用の強い金属のコロイドを定着させる。

【0055】この場合、シブレー社製のキャタリスト9FのようなPdコロイド触媒であれば何でもよいが、半導体プロセスに使用するので、Pdコロイドを保護している保護剤が塩化第一スズであるPdコロイド触媒が好ましい。

【0056】（純水リンス）

触媒処理後は純水でリンスする。

【0057】（活性化処理）

シブレー社製のAccelerator19、Accelerator240等を用い、触媒処理で定着させたPdコロイドの表面を活性化し、Pdの表面を露出させる。この露出したPdは図1（b）において触媒層30aとして示すが、このPd上に還元された銅が後述の無電解めっきにより析出することができる。

【0058】そして、HBF<sub>4</sub>（フッ化ホウ素酸）やH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（硫酸）などの水溶液により、ウエーハの表面に配位結合していない余剰の塩化第一スズを洗い流して除去し、Pdを露出させる。

【0059】この洗浄除去には、シブレー社製のアクセレータ19のようなHBF<sub>4</sub>を含む活性化剤が、品質、性能上は最も好ましい。一方、同様にアクセレータ240のような硫酸系の活性化剤は、品質、性能上は

やや難点があるものの環境上はより好ましい。

【0060】上記のように $-NH_2$ 基や $-SH$ 基を含むシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で予め処理し、その後Pdコロイドを配位結合させた場合は、Pdが表面に化学結合しているため強固に付着しており、超音波をかけながら活性化処理してもよい。この場合、アスペクト比が1:4以上と高く、直径が $\phi 0.3\mu m$ 以下の小さいブラインドホールでも、十分効果的に処理され、 $\phi 0.18\mu m$ 、アスペクト比1:10のホール内でも均一にめっきすることができる。

【0061】この絶縁膜上へのシランカップリング剤によるPdイオン結合のメカニズムを図3に示す。

【0062】例えば化学構造が $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ となっているシランカップリング剤の場合、無機物あるいはシランカップリング剤同士と化学結合を形成する加水分解基 $-C_2H_5$ と、無機物と化学結合するアミノ基 $-NH_2$ を有する。

【0063】まず、加水分解基は水の存在下で分解され、図3(a)のように、アルコキシシル基からシラノールに変わり、分解生成物としてアルコールが発生する。

【0064】そして、図3(b)のように、上記した親水処理で形成された酸化物あるいはメタル表面の $-OH$ 基と反応し、無機表面と共有結合することになる。

【0065】次に、アミノ基は図3(c)に示すように、Nの非共有電子対の供与を受けて触媒のPd<sup>2+</sup>と配位結合する。このようにして、化学結合により無機物同士の強固な密着力を得ることができる。

【0066】次に、有機材料による絶縁膜面の触媒化処理について説明する。

【0067】この場合、上記した無機材料の場合における親水化処理工程は必要でなくなる。元々、シランカップリング剤は有機物と無機物の接着に利用されるものである。従って、被めっき表面に $-OH$ 基を形成する必要はなく、シランカップリング剤は有機ポリマーと直接化学結合することになる。

【0068】今後期待される有機材料としては、ポリイミド系、ポリアリーレンエーテル、パーフロロ炭化水素系などがある。例えば、ポリイミド系などは、側鎖としてアミノ基を持つ場合があり、その時のシランカップリング剤との結合例を図4に示す。この場合、構造が $O=C=NC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ のシランカップリング剤を利用することが適している。

【0069】シランカップリング剤としては、各種の種類があり、絶縁膜の有機材料により使い分けることができる。その反応としては、

図4で示したようなポリマーの側鎖及び末端の官能基と反応する。

ポリマー主鎖にグラフト反応する。

各種有機ポリマーとビニル(付加)共重合或いは縮重合する。

などが挙げられる。

【0070】このように有機材料の絶縁層には直接シランカップリング剤が化学結合するため、強固な密着性を得ることができる。また、触媒層のためのPdイオンに対する結合は、前記したと同様にNの非共有電子対の供与を受けて触媒のPd<sup>2+</sup>と配位結合となる。

【0071】<選択無電解めっき方法>

工程1: 不要部触媒層の除去

上記の触媒処理を行った後に、無電解めっきで、銅配線を保護するバリアメタル5aとしてCoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPを成膜するが、そのままだとウエーハ全面にバリアメタル膜が均一に形成されてしまうことになる。従って、無電解めっきを行う前に、図1(c)のように、ウエーハ表面の触媒層を機械的にスクラバーを用いて除去する。

【0072】図5は、そのスクラビング状態を示す概略斜視図であるが、ノズル34から薬液等35を滴下しながら、ウエーハ41を挟んで上下に配されたスクラバー33によるウエーハ41の両面の研磨状態を示す。

【0073】このスクラビングには、例えば、ポリビニールアルコールとポリアセタールとの混合物からなるローラーのようなスクラバー33を用いると、寸法がミクロンよりも小さいトレンチやビアホールの溝やホール内の触媒層は物理的に除去することは不可能であるため、結果的に配線に必要な部分以外の触媒層だけを選択的に除去することができる。

【0074】その後無電解めっきを行うと、触媒層30aのあるトレンチやビアホール内だけにバリアメタルの膜が形成される。また、図5に示すように、機械的スクラビングをウエーハの裏面にも施しておけば、ウエーハの裏面に不必要なメタルの析出を防ぐこともできる。

【0075】スクラビング工程以外の触媒処理プロセスについては、スピンドータタイプあるいはディッピング層タイプの装置を用いて行うことができる。

【0076】スクラビングのタイミングは次の及びのように行うことができる。

【0077】、上記した触媒化処理で示した触媒処理工程の後に、スクラバー33に純水、或いは、ほうふつ化水素酸や硫酸を含む活性化液35を滴下しながらウエットな状態でスクラビングを行い、機械的に或いは化学的に触媒層(Pdコロイド或いはPd粒子)を除去する。

【0078】、上記した触媒化処理で示した活性化処理工程の後に、スクラバー33に純水、或いは、ほうふつ化水素酸や硫酸を含む活性化液35を滴下しながらウエットな状態でスクラビングを行い、機械的に或いは化学的に触媒層(Pdコロイド或いはPd粒子)を除去する。

【0079】いずれの場合もスクラバー33はPdで汚染されることになるので、使用していない待機時に、別

の刷子等と純水又は塩酸などPdを溶解除去できる薬品とを使用して、スクラバー33自体の自動洗浄を行うことができる。

【0080】以上の如く、不要な触媒層を除去したウエーハ表面の状態を図1(c)は示している。

#### 【0081】工程2：バリアメタル層形成

図1(d)のように無電解めっきにより、CoPあるいはCoWP、CoMoP、NiWP、NiMoPをバリアメタル5aとして、接続孔7内のみに残留している触媒層30a上に成膜する。無電解めっきも前処理と同様に、スピンコートタイプあるいはディッピング槽タイプの装置を用いて行うことができる。

【0082】CoP、CoWP、CoMoPの無電解めっきは、以下のめっき液組成および条件で行うことができる。

##### 1. CoPの場合

###### 組成

塩化コバルト：10～100g/l

グリシン：2～50g/l

コハク酸アンモニウム：2～50g/l（りんご酸、クエン酸、マロン酸、ギ酸等のアンモニウム塩等）

次亜リン酸アンモニウム：2～200g/l（ホルマリン、グリオキシル酸、ヒドラジン、水素化ホウ素アンモニウム等）

水素化アンモニウム（TMAH等）

条件：50～95℃、pH7～12

##### 【0083】2. CoWPあるいはCoMoPの場合

###### 組成

塩化コバルト：10～100g/l

グリシン：2～50g/l

コハク酸アンモニウム：2～50g/l（りんご酸、クエン酸、マロン酸、ギ酸等のアンモニウム塩等）

タングステン酸アンモニウム：3～30g/l（モリブデン酸アンモニウム）

次亜リン酸アンモニウム：2～200g/l（ホルマリン、グリオキシル酸、ヒドラジン、水素化ホウ素アンモニウム等）、水素化アンモニウム（TMAH等）

条件：50～95℃、pH8～12

【0084】このように無電解めっき法で形成されたバリアメタル5aは、銅配線（銅）8の側面を保護するものであって、触媒層30aによってコンフォーマルなつきまわりが可能であるため、半導体ウエーハの微細配線接続孔内のカバレッジが極めて良いという利点を持っている。例えば、アスペクト比が1：5以上の接続孔内にも均一なバリアメタルの形成が可能である。

#### 【0085】工程3：配線層の形成

図1(e)に示すように、バリアメタル5aとして選択的に成膜されたCoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoP層を触媒活性層として、無電解めっきにより、接続孔7内に銅8を埋め込み配線層31を形成

する。CoはCuに比べて触媒活性度が高いため、表面に何も処理を施す必要がなく、無電解めっきで銅を析出させることができる。

【0086】無電解めっき浴および条件は、例えば、以下を使用することができる。

###### 組成

塩化銅：5～50g/l（硫酸銅、硝酸銅、スルファミン酸銅でもよい）

エチレンジアミン（キレート剤）：20～40g/l

（EDTA（エチレンジアミン四酢酸）でもよい）

硝酸コバルト（還元剤）：25～250g/l

###### 条件

めっき温度：20～60℃、pH：7～12

【0087】または以下のような組成も使用可能である。

塩化銅：10～100g/l（硫酸銅、硝酸銅、スルファミン酸銅等）

グリシン：2～50g/l（他のアミノ酸等両性イオンタイプのキレート剤）

コハク酸アンモニウム：2～50g/l（りんご酸、クエン酸、マロン酸、ギ酸等のアンモニウム塩等）

次亜リン酸アンモニウム：2～50g/l（ホルマリン、グリオキシル酸、ヒドラジン、水素化ホウ素アンモニウム等）

アンモニア水：5～200ml/l（pHを8～12の範囲で必要な値に合わせる。）

ラウリル硫酸アンモニウム：0.1～20mg/l（pHが酸性ではカチオン、アルカリ性ではアニオン活性剤、または双方で非イオン活性剤が使用できる。）

【0088】このように、バリアメタル5a上に配線材料としての銅8を直接成膜できるため、金属結合で強固な密着性を得ることができる。

#### 【0089】工程4：配線用Cu上へのバリアメタル形成

図2(g)に示すように、形成された銅配線8上に選択的に再度バリアメタル5bを形成して銅配線8を保護する。しかし、Cuは前記したようにCoに対して触媒活性度が低いので、そのままCoP、CoWP、CoMoP、NiWP又はNiMoPの無電解めっき液により処理しても何も析出ししない。

【0090】そこで、まずPdCl<sub>2</sub>の塩酸溶液を用い、Cuの最表面をPdで置換させ、図2(f)に示すように触媒活性層30bを形成させる。これは、置換めっきで、異種金属のイオン化傾向の相違を利用するものである。

【0091】即ち、CuはPdに比べ電気化学的に卑な金属であるから、溶液中での溶解に伴って放出される電子が、溶液中の貴金属であるPdイオンに転移し、卑金属のCu表面上にPdが形成される。必然的に金属ではない絶縁膜2の表面にはPdの置換は起こらないため、



バリア層 30b は銅配線 8 上のみに形成される。また、電気めっきにより銅配線 8 上に直接バリア層 30b を形成することもできる。

【0092】本実施の形態では、30～50℃、pH1～2 の  $\text{PdCl}_2$  の塩酸溶液中で置換めっき処理を行った。その後、工程 2 と同様のプロセスでバリアメタル 5b として、銅配線 8 を上面から保護する（バリアメタル 5a と共に銅配線 8 を全面から保護する）CoP あるいは CoWP、CoMoP、NiWP、NiMoP を選択的に無電解めっきで形成することができる。しかし、上記した工程 3～4 に用いるバリア層の材料は CoP、CoWP、CoMoP、NiWP 又は NiMoP に限らず、また、配線の材料も Cu に限らない。

【0093】無電解めっきの一連の工程は、例えば図 6 及び図 7 に示すスピンコートタイプ或いは図 8 に示すディッピング槽タイプの装置を用いて行うことができる。

【0094】図 6 及び図 7 は同一の装置の概略図であり、カップ 13 内にはシャフト 14 に支持されヒーター 20 を埋設したターンテーブル 15 が設けられ、この上に保持されるウエハー（図 6～図 8 においては集積回路を形成段階のウエハーを指す。）41 は上方に配置されたノズル 18（例えば 18a は  $\text{O}_3$  と切換え可能な水洗ノズル、18b は水酸化処理ノズル、18c はカップリングノズル、18d は Pd コロイド触媒ノズル、18e は活性化液ノズル）から所定の液体が供給され、また下方に配置された裏面水洗ノズル 19 からは洗浄水が供給される。そして、ターンテーブル 15 の回転に伴う気圧は排気口 17 から排出され、供給された洗浄水等は下方の排水口 16 から配出される。

【0095】図 6 は前処理工程を示し、各ノズル 18a～18e 下の矢印は前記した各工程においてそれぞれ供給される処理液の供給を示す。図 7 は無電解めっき工程を示し、例えばこの工程における 18a は温純水ノズル、18b は無電解めっき液ノズルであり、下の矢印はこの工程において供給される処理液の供給を示している。そしてターンテーブル 15 に埋設したヒーター 20 を 20（室温）～90℃にコントロールし、加温しためっき液をかければ効果的であり無電解めっきを行うことができる。

【0096】また、図 8 はディッピング槽タイプの概略図であり、底部に超音波発振子 23 を設置したディッピング槽 21 に配管 22 から処理液 28 が供給される。オーバーフローする処理液 28 は矢印で示すように一旦受皿 24 に落ちて排水口 25 から排出される。ウエハー 41 は直角回転機構 26 のウエハー保持部 27 に保持されて処理液 28 に浸漬され、前記各工程に応じて所定の処理液 28 が供給されてそれぞれ所定の処理がなされる。

【0097】これらの装置はいずれも pH により常温から 90℃までの温度範囲で幅広く使用できる。しかも全温度範囲で液は極めて安定であり分解しない。そして処

理液で汚染させないために、シールが可能なスピンカップを用いるのがより望ましい。しかし、上面にフィルム等を貼って予めシールしておけばディッピング槽も使用できる。またいずれも超音波を利用するのがより望ましく、その波長は任意でよいが、ブラインドホール径が 1  $\mu\text{m}$  以下と小さいので、1MHz 以上の高周波数である方が望ましい。

【0098】この場合、前記各プロセス後の洗浄に、溶存酸素が 1% 以下である洗浄水又は液建て水を用いることが望ましい。即ち、洗浄水及び液建て水として、溶存酸素を 1% 以下に低下させて用いることにより、めっき膜の酸化を防ぎ、電導率を高くすることができる。

【0099】以上のようにして、無電解めっきにより選択的に接続孔内にだけバリアメタル層と銅配線を形成することができる。従って、バリアメタル及び銅配線の CMP 工程を省くことができるようになる。

【0100】本実施の形態によれば、被めっき面である凹部を含む面上に触媒層 30a を形成後、スクラビング処理によって凹部以外の面の触媒層 30a を除去するので、残された凹部の触媒層 30a 上のみに無電解めっきにより、配線層の一部としてのバリア層 5a を選択的に形成することができ、従ってこの上に銅配線 8 を高い被着強度で形成することができるため、微細加工プロセスが有利になる。またこれにより、不要なめっき除去等の CMP 工程を省くことができる。その結果、従来の CMP における問題点である、ディッシング、エロージョン（シンニング）、リセス、スクラッチ、ケミカルダメージ等の懸念が解消される。

【0101】また、無機系の絶縁層の親水化表面、更には今後期待される有機材料による絶縁層に対して、シランカップリング剤は強固な化学結合を得ることができるため、バリアメタル 5a、銅配線 8、バリアメタル 5b と連続的に成膜でき、そして、これらは金属結合することから、トータルで見ても密着性の良好な配線層をウエハー上に形成することができる。

【0102】上記した本発明の実施の形態は、本発明の技術的思想に基づいて種々変形が可能である。

【0103】例えば、無電解めっきにより接続孔に形成する配線層は銅に限るものではなく、金、銀等でもよく、またこれら金属でバリアメタル等を形成することもできる。

【0104】また、上記した酸化剤や還元剤その他の処理液等は、上記に限らず同等の能力を有するものを用いることができると共に、スクラビングの方法及び装置も上記に限らず適宜に行うことができる。

【0105】また、上記しためっき方法及びめっき構造は、銅めっきやウエハー（半導体装置）用に限るものではなく、他のメタルのめっき及びプリント基板等のめっきに利用することもできる。

【0106】

【発明の作用効果】 上述した如く、本発明のめっき方法及びめっき構造は、絶縁層の凹部にめっきを施すに際し、前記凹部を含む面上に触媒層を形成する工程と、前記触媒層のうち前記凹部以外の触媒層部分を除去し、前記凹部に前記触媒層を選択的に残す工程と、この残された触媒層上において無電解めっきによりバリア層を形成する工程とを有し、凹部に残された触媒層上に無電解めっきによりバリア層を選択的に形成するので、触媒層が除去された凹部以外の部分にはバリア層は形成されず、触媒層が残されて凹部のみにバリア層を選択的に形成することができる。従って、このバリア層によって不所望な原子の拡散が確実に防止され、かつ、このバリア層上に形成される配線層の被着強度が高められ、微細加工プロセスに有利な配線層を形成できると共に、不要なめっきを除去するためのCMPプロセスを省くことができるめっき方法及びめっき構造が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態によるめっき方法を示す概略プロセス図である。

【図2】 同、実施の形態他のプロセスを示す概略図である。

【図3】 同、実施の形態によるシランカップリング剤によるPdイオン結合のメカニズムを示す図である。

【図4】 同、実施の形態による絶縁層が有機材料の場合のシランカップリング剤の構造の一例を示す図である。

【図5】 同、実施の形態によるスクラビング状態を示す概略斜視図である。

【図6】 同、実施の形態による無電解めっき装置（スピコンタータイプ）における処理の一例を示す概略断面

図である。

【図7】 同、無電解めっき装置における処理の他の一例を示す概略断面図である。

【図8】 同、実施の形態による無電解めっき装置（ディッピング槽タイプ）の一例を示す概略断面図である。

【図9】 従来例によるデュアルダマシン法による銅配線工程の一例を示す概略断面図である。

【図10】 従来例によるデュアルダマシン法による銅配線工程の他の工程を示す概略断面図である。

10 【図11】 従来例によるデュアルダマシン法による銅配線工程の他の工程を示す概略断面図である。

【図12】 従来例によるデュアルダマシン法による銅配線工程の他の工程を示す概略断面図である。

【図13】 従来例においてめっき後にCMPを施した場合のディッシング現象を示す模式図である。

【図14】 従来例においてめっき後にCMPを施した場合のエロージョン現象を示す模式図である。

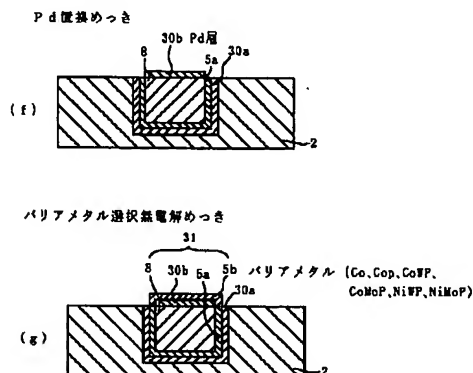
【図15】 従来例においてめっき後にCMPを施した場合のリセス現象を示す模式図である。

20 【図16】 従来例においてめっき後にCMPを施した場合のスクラッチ、ケミカルダメージ及びショート等の現象を示す模式図である。

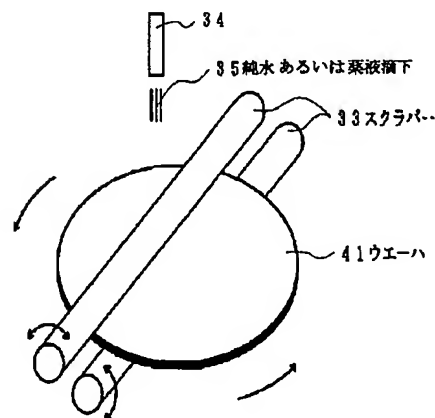
【符号の説明】

2…絶縁層、5a、5b…バリア層、7…接続孔、8…銅配線（銅）、13…カップ、14…シャフト、15…ターンテーブル、17…排気口、18、19、34…ノズル、20…ヒータ、27…表面、30a、30b…触媒層、31…配線層、33…スクラバー、35…純水又は薬液、41…ウエーハ

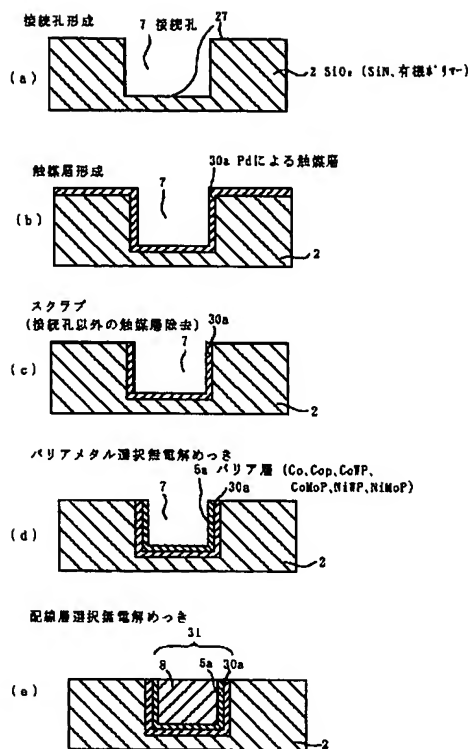
【図2】



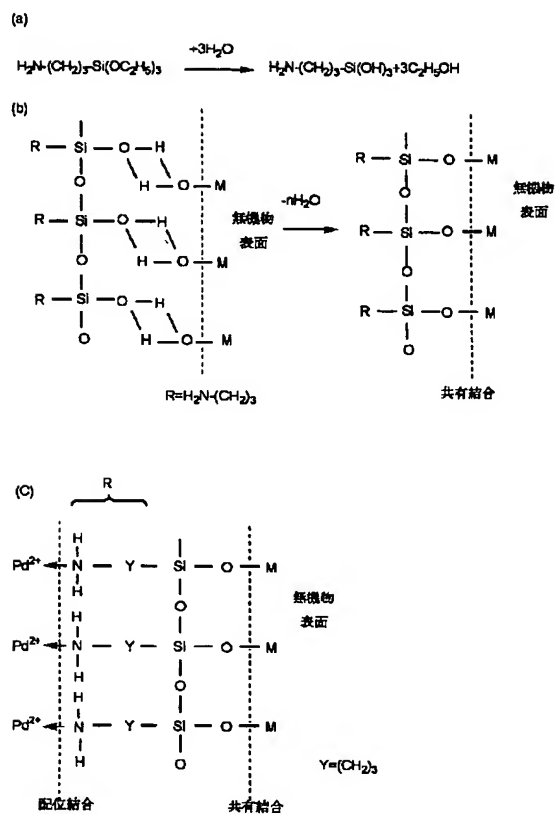
【図5】



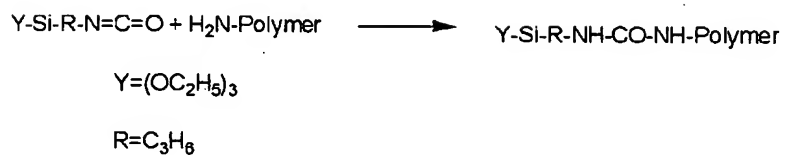
【図 1】



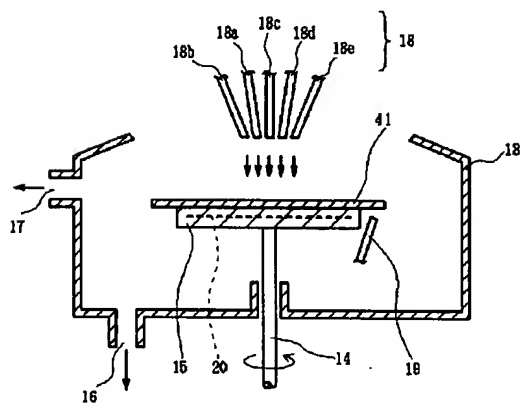
【図 3】



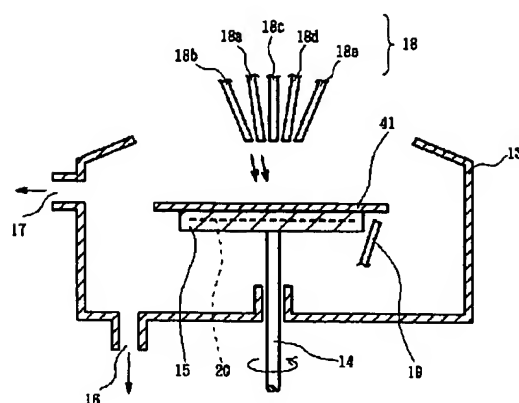
【図 4】



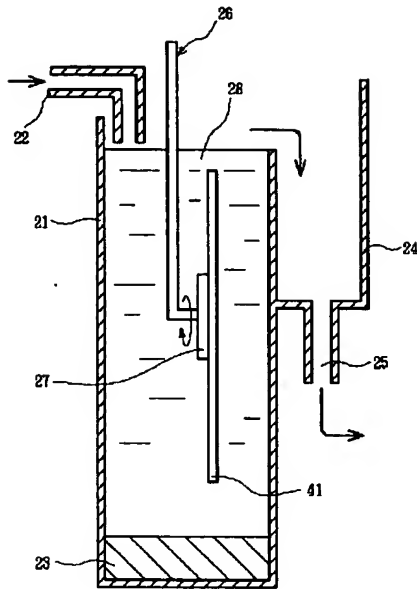
【図 6】



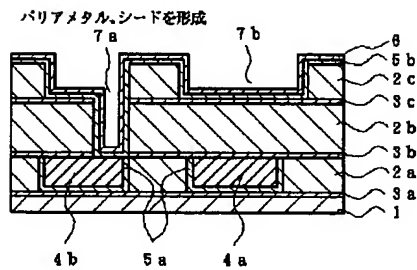
【図 7】



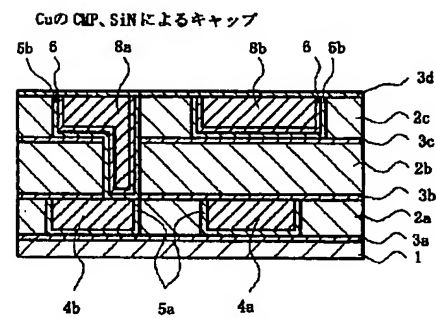
【図 8】



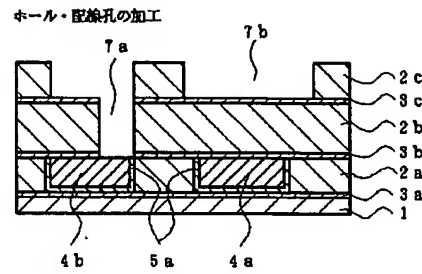
【図 10】



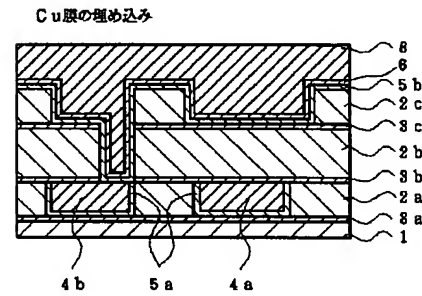
【図 12】



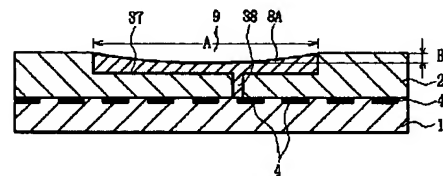
【図 9】



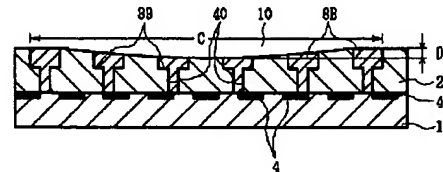
【図 11】



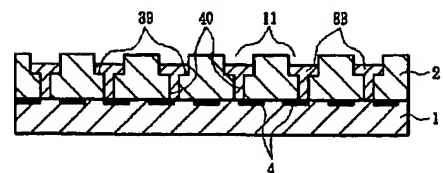
【図 13】



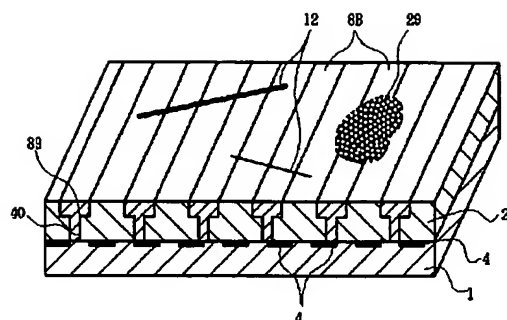
【図 14】



【図 15】



【図16】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA05 AA15 AA17 AA37 BA06  
 BA08 BA12 BA16 BA24 BA32  
 BA35 CA06 CA11 CA22 DA01  
 DB11 DB15  
 4M104 BB04 BB05 CC01 DD16 DD17  
 DD22 DD53 EE15 EE17 EE18  
 FF17 FF22 HH09 HH14  
 5F033 HH07 HH11 HH13 HH14 HH15  
 MM01 MM12 MM13 PP28 QQ47  
 QQ48 RR04 RR06 RR21 RR22  
 XX03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**